

НЕОБЫЧНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОПИЛЕНКАРБОНАТА
КАРБОКСИЛИРОВАНИЕМ ПРОПИЛЕНОКСИДА В ПРИСУТСТВИИ СИСТЕМЫ $ZnBr_2/Et_4N^+Br^-$

©А. Р. Эльман@, С. А. Жарков, Л. В. Овсянникова

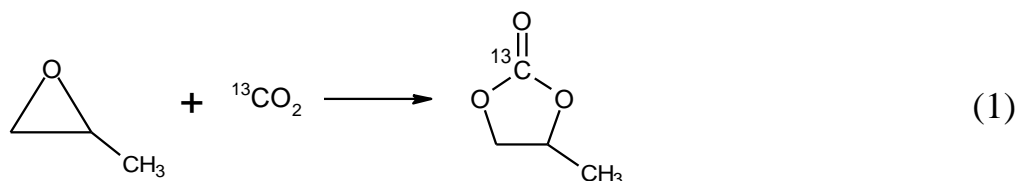
ООО «Ростхим»,

Россия, 123001, Москва, ул. Б. Садовая, 1, стр. 4; e-mail: elmanar@yandex.ru

Реферат: Целью работы явилось изучение необычных закономерностей получения пропиленкарбоната карбоксилированием пропиленоксида в присутствии каталитической системы $ZnBr_2/Et_4N^+Br^-$. Кинетическим методом обнаружен длительный индукционный период, за которым следует быстрое протекание реакции с количественным образованием пропиленкарбоната; при этом значения TOF достигали 21658 ч^{-1} . Установлены закономерности влияния основных режимных параметров процесса на длительность индукционного периода и скорость реакции. На основе полученных результатов с учетом литературных данных сделаны предположения о механизме процесса и намечены пути его дальнейшего изучения.

Реакция каталитического карбоксилирования α -окисей – один из наиболее эффективных методов получения циклических карбонатов, которые находят широкое применение [1, 2]. Среди многочисленных катализаторов, используемых для проведения этих процессов, с практической точки зрения весьма перспективны соединения цинка в сочетании с солями четвертичного аммония – $ZnX_2/R_4N^+X^-$ ($X=Hal$, $R=Alk$) [3, 4]. При этом каждый из компонентов указанных систем, как правило, является малоактивным катализатором получения карбонатов, однако их совместное использование значительно повышает скорость и обеспечивает мягкие условия проведения процесса. Необходимо отметить, что данные реакции изучаются, в основном, путем определения выхода конечного продукта, тогда как наблюдения за изменением параметров процесса (давления и температуры) во времени обычно не проводятся.

В данной работе получение пропиленкарбоната (ПК) карбоксилированием оксида пропилена (ОП) проводили с непрерывной автоматической записью давления и температуры при помощи электронных датчиков. Поскольку изучаемая реакция (1) используется для получения ПК, меченого стабильным изотопом углерода ^{13}C (промежуточный продукт в синтезе диагностического препарата ^{13}C -мочевины [5]) [6-8], процесс проводили в условиях недостатка CO_2 по отношению к ОП для экономии меченого сырья. Такая методика позволила выявить ряд необычных закономерностей протекания реакции, изучение которых и явилось целью настоящей работы.



В таблице 1 приведено сравнение синтезов пропиленкарбоната в присутствии различных каталитических систем в условиях получения ^{13}C -меченого продукта.

Таблица 1

Карбоксилирование оксида пропилена в условиях синтеза ^{13}C -пропиленкарбоната

Оп.	Катализатор, (мол. %)	Сокатализатор, (мол. %)	$\text{CO}_2/\text{ОП}$, моль/моль	P_0^a , атм.	t , °C	Время, мин.	Выход ПК ^б , %	TON	TOF ^в , ч ⁻¹
3	ZnBr ₂ (0,05)	Bu₄N⁺Br⁻ (0,30)	0,74	12,0	114	80	97,0	1417	1214
5	ZnBr ₂ (0,05)	Ph₃BuP⁺Br⁻ (0,28)	0,83	13,7	114	120	98,8	3217	958
71	<i>o</i>-C₆H₄(OH)₂ (1,0)	Bu₄N⁺I⁻ (1,0)	0,89	14,9	104	40	95,7	85	231
78	KI (1,0)	(HOCH₂CH₂)₃N (1,0)	0,99	17,0	120	100	97,3	96	115
148	ZnBr ₂ (0,05)	Et₄N⁺Br⁻ (0,20)	0,95	15,6	103	150	93,8	1713	1285
50	ZnBr ₂ (0,05)	Et ₄ N ⁺ Br ⁻ (0,20)	0,37	7,0	103	70	98,5	717	2152
51	ZnBr ₂ (0,05)	Et ₄ N ⁺ Br ⁻ (0,20)	1,26	20,0	104	180	74,4	1839	1839
52	ZnBr ₂ (0,05)	Et ₄ N ⁺ Br ⁻ (0,20)	0,97	15,9	86	>300 ^г	94,7	1816	908
61	ZnBr ₂ (0,025)	Et ₄ N ⁺ Br ⁻ (0,20)	0,99	16,7	102	180	93,1	3603	1802
63	ZnBr ₂ (0,008)	Et ₄ N ⁺ Br ⁻ (0,20)	0,93	15,8	103	300	92,9	11102	2961
34	ZnCl₂ (0,06)	Et ₄ N ⁺ Br ⁻ (0,20)	0,89	15,4	100	210	99,3	1547	1237
55	ZnBr ₂ (0,05)	-	0,93	15,2	102	360	Нет прод.	-	-
56	-	Et ₄ N ⁺ Br ⁻ (0,20)	0,93	15,3	104	360	14,5	69	11
42	AlBr₃ (0,07)	Et ₄ N ⁺ Br ⁻ (0,20)	0,91	15,4	103	>300 ^г	88,3	1211	242
43	AlCl₃*6H₂O (0,05)	Et ₄ N ⁺ Br ⁻ (0,20)	0,90	15,4	104	>300 ^г	64,5	1129	226

Примечания. Объем ОП 20 мл. а) Начальное давление CO_2 в автоклаве при комнатной температуре. б) Выход выделенного продукта в расчете на загруженный CO_2 (см. экспериментальную часть). в) Чтобы исключить влияние индукционного периода, TOF считали с момента начала поглощения газа. г) Процесс прерван, но реакция не закончилась.

Несмотря на то, что таблица 1 показывает влияние режимов процесса, природы и состава испытанных каталитических систем на показатели их активности (число и частоту оборотов – TON и TOF), а также выход ПК, эти данные не раскрывают характер протекающих процессов во времени. Поэтому в целях наиболее обоснованного выбора каталитической системы в ходе реакции осуществляли автоматическую запись давления и температуры в реакторе с шагом 1 мин.

На рис. 1 представлены зависимости давления и температуры от времени в присутствии различных каталитических систем. Несмотря на разную каталитическую активность этих систем (см. значения TON и TOF в табл. 1), общим является то, что падение давления начинается еще в ходе нагрева реакционной массы (через 10-20 мин. после начала нагрева), и реакция практически завершается в течение часа, что сопровождается полным поглощением CO_2 и летучего оксида пропилена с выходом высококипящего пропиленкарбоната, близким к 100 %; и в этом нет ничего необычного. Кроме того, использование в качестве катализаторов кислот Льюиса на основе солей другого металла – алюминия – также показало отсутствие индукционного периода, однако скорость процесса была очень низкой (оп. 42 и 43 в табл. 1).

Следует упомянуть, что система $ZnBr_2/Bu_4N^+Br^-$ применена для разработки промышленного процесса производства ^{13}C -пропиленкарбоната [7], и на рис. 1 для этой системы показаны типичные зависимости изменения давления и температуры во времени в выбранном технологическом режиме.

Однако при использовании каталитической системы $ZnBr_2/Et_4N^+Br^-$ данные зависимости в тех же условиях приобретают совершенно иной характер (рис. 2): появляется длительный индукционный период (свыше 60 мин.), за которым следует быстрое поглощение газа с выделением заметного количества тепла (пик на температурной кривой); при этом реакция завершается примерно за то же время, считая с момента начала падения давления. В сравнимых условиях скорость поглощения газов (см. экспериментальную часть) для каталитических систем $ZnBr_2/Bu_4N^+Br^-$ и $ZnBr_2/Et_4N^+Br^-$ составляет 3,5 и 4,4 атм./мин. соответственно.

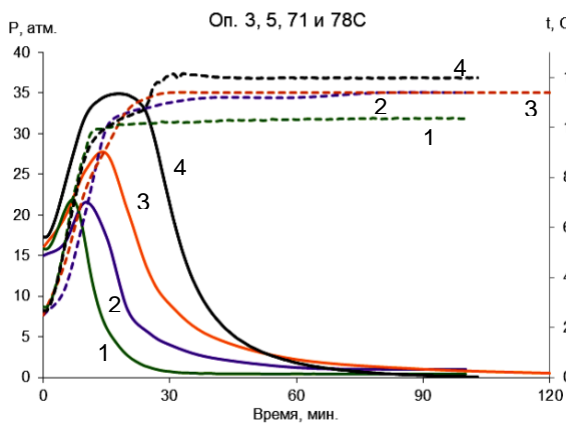


Рис. 1. Изменение давления (сплошные линии) и температуры (пунктирные линии) в ходе карбоксилирования оксида пропилена в растворах $o-C_6H_4(OH)_2/Bu_4N^+Br^-$ (1), $ZnBr_2/Bu_4N^+Br^-$ (2), $ZnBr_2/Ph_3BuP^+Br^-$ (3) и $KI/(HOCH_2CH_2)_3N$ (4). Загрузка ОП – 20 мл, остальные условия – см. табл. 1.

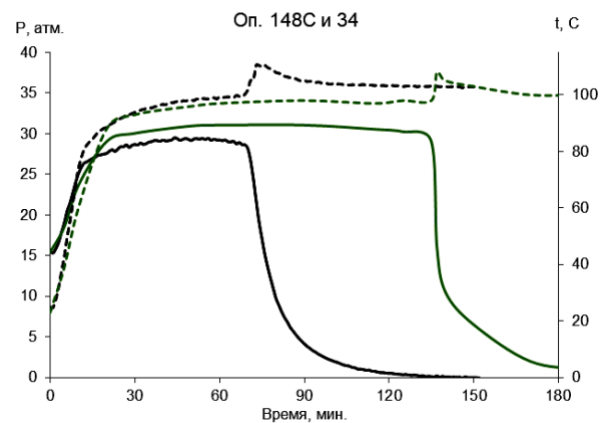


Рис. 2. Сравнение каталитических систем $ZnBr_2/Et_4N^+Br^-$ (1) и $ZnCl_2/Et_4N^+Br^-$ (2) в синтезе ПК. Сплошные линии – давление, пунктирные – температура. Загрузка ОП – 20 мл, ZnX_2 – 0,05 мол. % (X – галоген), $CO_2/ОП \approx 0,9$.

Еще более наглядно особенности кинетики процесса в системе с $Et_4N^+Br^-$ проявляются при использовании $ZnCl_2$ (вместо бромиды цинка) (рис. 2): в сравнимых условиях индукционный период существенно возрастает (с 70 до 135 мин.), а скорость поглощения газов увеличивается примерно в 3 раза (с 2,5 до 7,6 атм./мин.). Таким образом, видно, что при использовании $Et_4N^+Br^-$ каталитическая система на базе ZnX_2 (X – галоген) проводит процесс существенно иначе, чем в присутствии $Bu_4N^+Br^-$. Интересно отметить, что максимальное значение TOF для системы $ZnCl_2/Et_4N^+Br^-$ в области наибольшей скорости поглощения газов (рис. 2, оп. 34 в табл. 1) составило 21658 ч^{-1} , что достаточно велико, поскольку наибольшая активность известных каталитических систем данного процесса на базе порфириновых комплексов металлов [9] составляет 46000 ч^{-1} .

Изменение загрузки CO_2 и температуры существенно влияет на длительность индукционного периода и скорость протекания процесса в присутствии системы $\text{ZnBr}_2/\text{Et}_4\text{N}^+\text{Br}^-$ (рис. 3). Видно (рис. 3а), что при увеличении $P_{0\text{CO}_2}$ с 7 до 20 атм. продолжительность индукционного периода увеличивается в 2,5 раза, достигая примерно 100 мин.; при этом скорость процесса меняется по экстремальной зависимости, достигая максимума в области стехиометрического соотношения $\text{CO}_2/\text{ОП} \approx 1:1$. Повышение температуры (рис. 3б) с 86 до 117 °С вызывает резкое сокращение индукционного периода (с 185 до 40 мин.); в то же время, температурная зависимость скорости процесса не подчиняется закону Аррениуса, что может свидетельствовать о смене лимитирующей стадии при температуре, близкой к 100 °С.

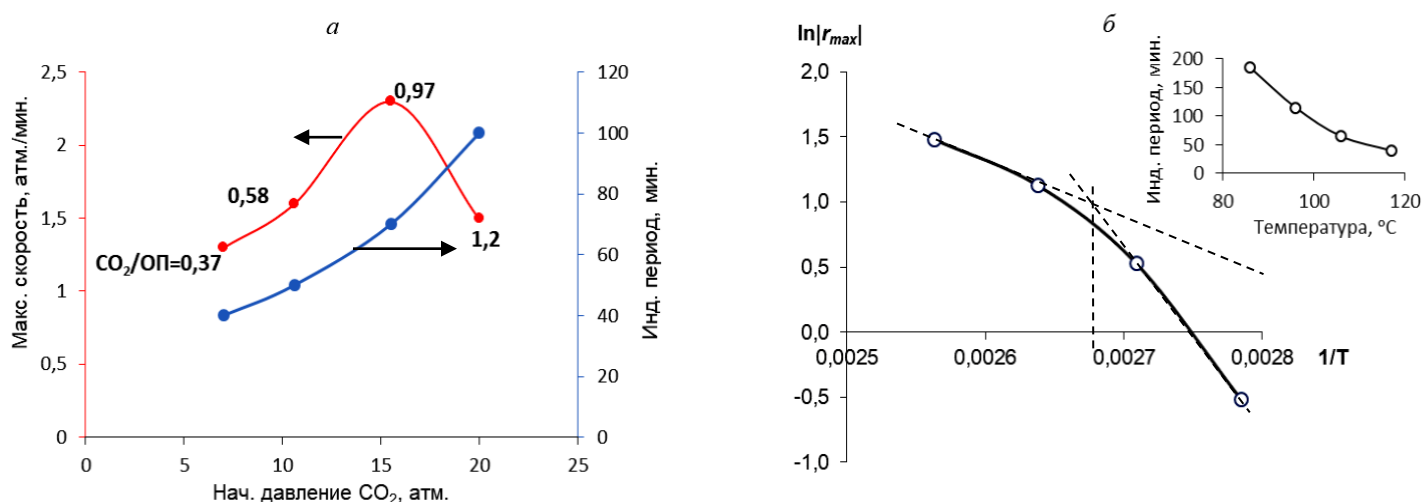


Рис. 3. Влияние начального давления CO_2 (а) и температуры (б) на продолжительность индукционного периода и скорость процесса в присутствии системы $\text{ZnBr}_2/\text{Et}_4\text{N}^+\text{Br}^- = 1:4$. Загрузка ОП – 20 мл, ZnBr_2 – 0,05 мол. %.

Для выяснения природы индукционного периода и возможности формирования активной формы катализатора проведен эксперимент с добавлением реакционной массы, образовавшейся в развившемся процессе, в исходную смесь. Для этого стандартный опыт был остановлен в начале поглощения газа (на уровне 10-15 % падения давления), и образовавшаяся реакционная масса была добавлена в исходную смесь следующего опыта в количестве 7 % (далее опыт проводился в тех же условиях). Оказалось, что такая добавка сокращает индукционный период почти в 3 раза: с 72 до 25 мин. Выяснилось также, что загрузка CO_2 в смесь катализатора и ОП, нагретую до заданной температуры, полностью устраняет индукционный период (рис. 4).

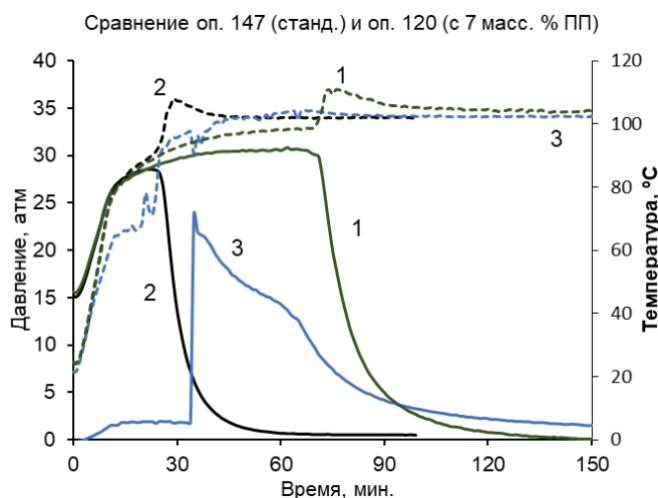
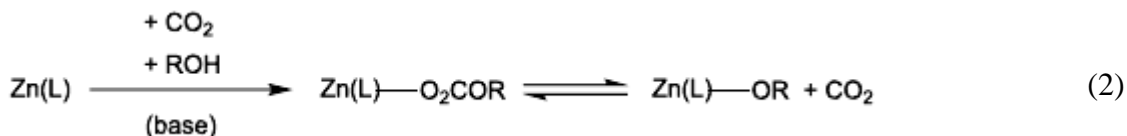


Рис. 4. Влияние методики синтеза ПК на кинетику процесса: в стандартных условиях (1), с добавлением в исходную смесь 7 % реакционной массы, образовавшейся в начале поглощения газа (2), и при вводе CO₂ в нагретую смесь катализатора и ОП (3).

Рис. 4 показывает, что в течение индукционного периода происходит формирование активного комплекса ОП с катализатором; при этом последующее добавление CO₂ приводит к быстрому падению общего давления в реакторе с образованием целевого пропиленкарбоната. Полученные результаты, с учетом данных по влиянию начального давления CO₂ (рис. 3а), свидетельствуют о том, что активный комплекс формируется, по-видимому, без участия CO₂. При этом CO₂ может оказывать дезактивирующее действие на исходную форму катализатора, например, путем обратимого связывания комплексов цинка аналогично схеме (2) [10, 11], что вызывает увеличение продолжительности индукционного периода с увеличением P_{0CO₂}. В ходе процесса по мере освобождения каталитически активных центров и возрастания их концентрации скорость реакции будет нарастать. Следует отметить, что все эксперименты, представленные на рис. 4, прошли с



выходом ПК, близким к количественному.

Обращает на себя внимание то, что в проведенных экспериментах индукционный период достигает 70 % общей продолжительности синтеза. Такие явления характерны для автокаталитических процессов [12], особенно, для процессов с «высокой степенью» автокатализа и в частности – для кубичного автокатализа, например, по реакции $A + 2X \rightarrow 3X + C$ [13, 14] (рис. 5).

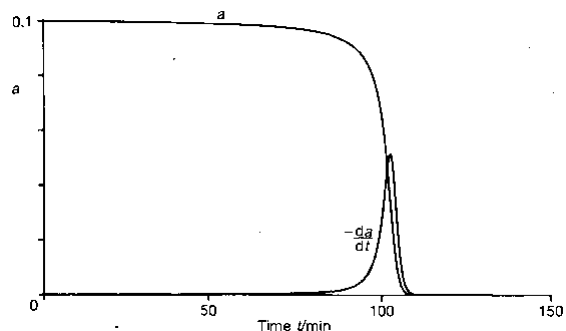


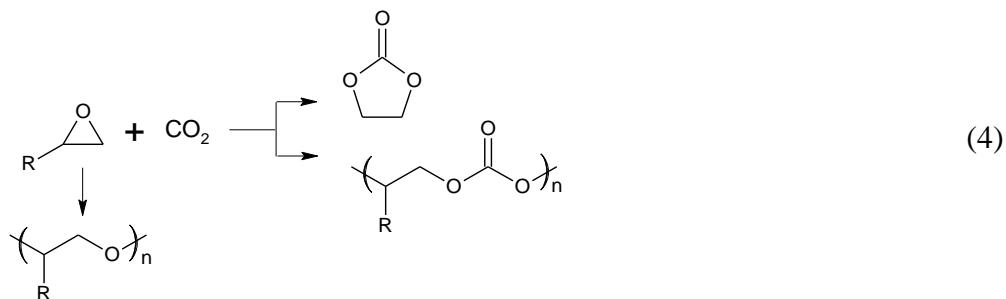
Рис. 5. Изменение концентрации C_A и скорости реакции во времени по уравнению $r = kC_A C_X^2$ [14].

Среди известных моделей автокаталитических процессов рассматриваемому случаю более всего соответствует модель механизма, называемого «брюсселятор» [13] (схема 3):

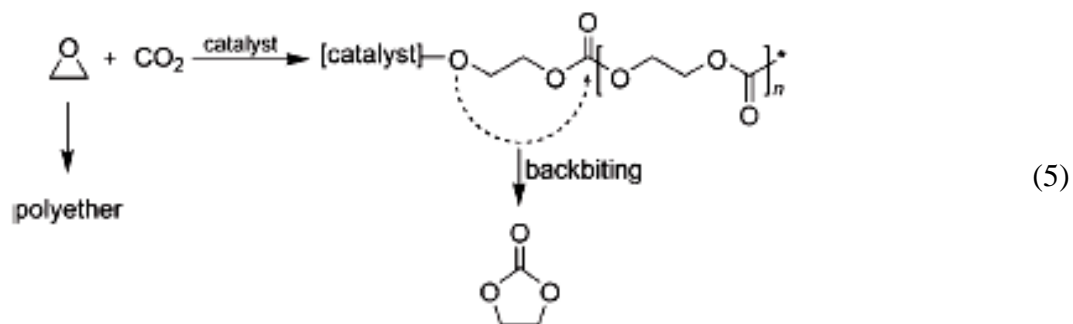


Здесь A , B и P – это ОП, CO_2 и ПК, соответственно, а X , Y и C – промежуточные продукты взаимодействия ОП и CO_2 с катализатором; в этом случае скорость процесса $dP/d\tau$ будет подчиняться уравнению $r = f(C_X^2)$, что и обуславливает резкое увеличение скорости по мере нарастания концентрации X , который затем превращается в конечный продукт P .

Для определения природы промежуточных продуктов в ходе индукционного периода были рассмотрены различные пути карбоксилирования α -окисей. Известно, что эти процессы могут протекать с образованием не только циклических карбонатов, но также простых и сложных полиэфиров – полигликолей и поликарбонатов, по схеме (4) [15, 16].



В отсутствии воды (как в вышеописанных экспериментах) синтез полигликолей в растворах солей металлов, либо четвертичного аммония приводит к получению краун-эфиров [17]. С другой стороны, поликарбонаты, образующиеся в ходе карбоксилирования α -окисей, могут подвергаться



деструкции с образованием мономерных циклических карбонатов (механизм “backbiting”) по схеме (5) [10, 18].

Поэтому можно было ожидать, что в ходе индукционного периода происходит образование каких-либо из указанных олигомерных продуктов превращения ОП, которые затем быстро превращаются в целевой карбонат. В этом случае на схеме (3) X, Y и C – это, соответственно, промежуточные структуры (или комплексы) на основе полипропиленгликоля, CO₂ и полипропиленкарбоната. Однако попытки обнаружить такой олигомерный продукт в течение длительного индукционного периода (путем остановки синтеза и удаления летучего ОП под вакуумом) оказались безрезультатными.

По-видимому, в нашем случае при образовании активного комплекса катализатора и ОП не происходит формирование заметных количеств высокомолекулярных продуктов, которые, однако, могут образоваться в каталитических количествах (см. табл. 1). В пользу этой гипотезы говорят литературные данные о каталитической активности комплексов металлов с краун-эфирами [19-21] и полигликолями [22] в процессе карбоксилирования α-окисей с получением циклических карбонатов. Сообщается также о каталитической активности гидроксипроизводных полигликолей даже в отсутствие металлов – за счет гидроксильных протонов, образующих водородную связь с кислородом исходной α-окиси [23]. Кроме того, в ряде работ [24, 25] предполагается активация CO₂ под действием солей четвертичного аммония или фосфония, в т.ч. – освобождающимися свободными аминами или фосфинами [26, 19]. Поэтому в процессах карбоксилирования α-окисей в присутствии ZnX₂/R₄N⁺X⁻ могут образоваться небольшие количества полигликолей с концевыми аммонийными группами [27]. Такие продукты могут формировать активные комплексы, способные активировать CO₂, благодаря концевым аммонийным группам, а также координировать цинк (аналогично краун-эфирам [19, 20]), как льюисовый центр для активации α-окиси.

Учитывая вышесказанное, индукционный период может быть обусловлен формированием из оксида пропилена олигомеров определенного размера, способных координировать цинк и, возможно, обладающих концевыми аммонийными группами. Этот процесс может протекать на фоне

постепенного освобождения цинковых центров, первоначально дезактивированных CO_2 (см. зависимость индукционного периода от P_{CO_2}). Достигнув необходимой концентрации, подобные комплексы, возможно, с высокой скоростью катализируют процесс карбоксилирования оксида пропилена с получением пропиленкарбоната. Кроме того, определенный вклад в процесс формирования активных форм катализатора в ходе индукционного периода может вносить деполимеризация исходной соли ZnX_2 и образование комплексов состава $\text{ZnX}_2(\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-)_2$; длительность этого процесса может зависеть от природы галогена и соли четвертичного аммония.

Таким образом, в отличие от многих известных каталитических систем процесса получения пропиленкарбоната карбоксилированием пропиленоксида, включающих соли металлов или органические катализаторы в присутствии различных галогенидов, система $\text{ZnX}_2/\text{Et}_4\text{N}^+\text{Br}^-$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{Cl}$) вызывает появление длительного индукционного периода, после чего реакция протекает с высокой скоростью вплоть до количественного образования пропиленкарбоната. При этом происходит существенное выделение тепла и наблюдается весьма высокая производительность катализатора (TOF достигает 21658 ч^{-1} в области максимальных скоростей процесса). В выбранных условиях (замкнутая система, $\text{CO}_2/\text{ОП} < 1$) с увеличением начального давления CO_2 длительность индукционного периода заметно возрастает, а при $\text{CO}_2/\text{ОП} \approx 1:1$ скорость достигает максимума, после чего снижается. Кроме того, с ростом температуры индукционный период быстро сокращается. Внесение части реакционной массы развившегося процесса в исходную смесь существенно уменьшает индукционный период, который полностью исчезает при подаче CO_2 в нагретую смесь катализатора с ОП.

К сожалению, полученные данные пока не позволяют понять причины столь явных отличий в поведении каталитической системы $\text{ZnBr}_2/\text{Et}_4\text{N}^+\text{Br}^-$ от действия $\text{ZnBr}_2/\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$ и многих других систем процесса карбоксилирования пропиленоксида с получением пропиленкарбоната [28], и для выяснения механизма потребуются дальнейшее его изучение методом стехиометрического взаимодействия оксида пропилена с компонентами каталитической системы, либо спектральные исследования реакции каталитического карбоксилирования ОП *in situ*. Не исключено, что закономерности, подобные обнаруженным в данной работе, могут быть присущи и другим, весьма разнообразным каталитическим системам процессов получения циклических карбонатов карбоксилированием α -окисей, которые имеют большое практическое значение. Поэтому изучение таких особенностей позволило бы существенно повысить эффективность данных процессов путем сокращения индукционного периода при сохранении высокой скорости образования целевого продукта с использованием простых и дешевых каталитических систем.

Экспериментальная часть

Реакцию проводили в стальном термостатируемом автоклаве объемом 200 мл, установленном на магнитной мешалке и снабженном датчиками для автоматической записи температуры и давления с шагом в 1 мин. Автоматическую регистрацию давления осуществляли датчиком ПД100-ДИ6,0-111-0,5, а регистрацию температуры – термопарой ХК; сигналы датчика давления и термопары передавались на измеритель ТРМ 200 и далее через автоматический преобразователь АС4 (все оборудование фирмы «Овен») – на компьютер. В автоклав помещали компоненты каталитической системы и после герметизации его вакуумировали, загружали оксид пропилена с помощью сифона из мерной емкости и подавали CO_2 до необходимого давления, после чего вентиль подачи газа закрывали. Затем включали перемешивание и обогрев. В ходе реакции наблюдали за изменением температуры и давления. По завершении процесса (прекращение падения давления) автоклав охлаждали, удаляли непрореагировавший оксид пропилена под вакуумом водоструйного насоса и извлекали полученный продукт, из которого отгоняли готовый пропиленкарбонат под вакуумом на роторном испарителе при т. кип. 82-84 °С (3 мм рт. ст.); лит. т. кип. 241,7 °С (760 мм рт. ст.) [29].

Получали продукт с $n_D^{20}=1,4209$ (лит. $n_D^{20}=1,4209$ [29]) чистотой не менее 99 % по данным ЯМР ^1H (DMCO-d_6), δ , м. д.: 1,37 д (3H, CH_3 , $^3J_{\text{CH-CH}_3}$ 6,1 Гц), 4,06 м (1H, неэкв. CH_2 , $^2J_{\text{CH}_2\approx^3J_{\text{CH-CH}_2}}$ 7,3-8,6 Гц), 4,57 т (1H, неэкв. CH_2 , $^2J_{\text{CH}_2\approx^3J_{\text{CH-CH}_2}}$ 7,9-8,6 Гц), 4,89 м (1H, CH). Для определения выхода ПК в расчете на CO_2 газ загружали в автоклав из небольшого баллона, взвешенного с точностью 0,01 г до и после проведения процесса.

В стандартном эксперименте в автоклав загружали ZnBr_2 (33,4 мг, 0,148 ммоль), Et_4NBr (122,5 мг, 0,583 ммоль) и после герметизации и вакуумирования автоклава с помощью сифона добавляли оксид пропилена (20 мл, 16,6 г, 285,8 ммоль). Затем из взвешенного баллона подавали CO_2 до давления 15,6 атм. и после второго взвешивания баллона определяли загрузку CO_2 , которая составила 11,92 г (6068,4 мл, 270,9 ммоль). Включали перемешивание и обогрев до температуры 103 °С. В ходе процесса наблюдали за изменением давления и температуры в автоклаве. По прошествии 150 мин. падение давления прекращалось, что свидетельствовало о завершении реакции. Далее автоклав охлаждали и выделяли продукт по вышеописанной процедуре для проведения анализов. Так же проводили и остальные эксперименты, загрузки и условия которых представлены в таблице 1.

Анализ полученного пропиленкарбоната на содержание примесей проводили также методом газовой хроматографии, используя хроматограф «Кристаллюкс-4000М» с пламенно-ионизационным

детектором и капиллярной колонкой размером 25 м x 0,2 мм с толщиной слоя неподвижной жидкой фазы SP-1000 0,25 мкм; газ-носитель – гелий (80 мл/мин.), температура колонки 200 °С, испарителя – 230 °С, детектора – 200 °С; внутренний стандарт – 2-метоксиацетофенон. Анализ ПК методом ЯМР выполняли на спектрометре Bruker AVANCE 600 МГц при помощи программы обработки данных WinNMR фирмы Bruker.

Скорость реакции определяли, как максимальную скорость поглощения газа в точке перегиба зависимости давления в реакторе (p) от времени (τ) при помощи программы TableCurve 2D v5.01.05 (фирмы SYSTAT Software Inc.) [30] путем наилучшего математического описания указанной зависимости $p = f(\tau)$ и определения максимального значения первой производной $\Gamma_{\max} = |-dp/d\tau|_{\max}$.

Список литературы

1. *North M., Pasquale R., Young C.* // *Green Chem.* 2010. Vol. 12. N 9. P. 1514. DOI: 10.1039/c0gc00065e.
2. *Chaugule A.A., Tamboli A.H., Kim H.* // *Fuel.* 2017. Vol. 200. P. 316. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.03.077.
3. *Cheng W., Su Q., Wang J., Sun J., Ng F.T.T.* // *Catalysts.* 2013. Vol. 3. N 4. P. 878. DOI: 10.3390/catal3040878.
4. *Otae I.* // *Coord. Chem. Rev.* 2012. Vol. 256. N 13-14. P. 1384. DOI: 10.1016/j.ccr.2012.03.017.
5. *Плавник Р.Г., Невмержицкий В.И., Буторова Л.И., Плавник Т.Э.* // *Клин. мед.* 2015. Т. 93. № 9. С. 42.
6. *Эльман А.Р., Корнеева Г.А., Носков Ю.Г., Хан В.Н., Шишкина Е.Ю., Негримовский В.М., Пономаренко Е.П., Кононов Л.О., Брук Л.Г., Ошанина И.В., Тёмкин О.Н., Кузьмин С.Г.* // *Рос. хим. ж.* 2013. Т. 57. № 5. С. 3.
7. *Эльман А.Р., Овсянникова Л.В., Давыдов И.Э., Кушнарев Д.И., Губанов О.В., Зырянов С.М., Сидько Ю.А.* Пат. РФ 2638837 (2017). // *Б. И.* 2017. № 35.
8. *Elman A.R., Davydov I.E., Stepanov A.A.* // *J. Chem. Chem. Eng.* 2018. Vol. 12. N 1. P. 26. DOI: 10.17265/1934-7375/2018.01.004.
9. *Maeda C., Taniguchi T., Ogawa K., Ema T.* // *Ang. Chem. Int Ed.* 2015. Vol. 54. N 1. P. 134. DOI: 10.1002/anie.201409729.
10. *Offermans W.K., Bizzarri C., Leitner W., Müller T.E.* // *Beilstein J. Org. Chem.* 2015. Vol. 11. P. 1340. DOI:10.3762/bjoc.11.144.
11. *Liu Q., Wu L., Jackstell R., Beller M.* // *Nat. Commun.* 2015. Vol. 6. Art. N 5933. DOI: 10.1038/ncomms6933.
12. *Шмид Р., Сапунов В.Н.* Неформальная кинетика. В поисках путей химических реакций. М.: Мир, 1985. С. 75.
13. *Темкин О.Н.* Гомогенный металлокомплексный катализ. Кинетические аспекты. М.: ИКЦ «Академкнига», 2008. С. 659, 708.
14. *Gray P., Scott S.K.* *Chemical Oscillations and Instabilities. Non-linear Chemical Kinetics.* Clarendon Press, Oxford, 1990. P. 7.
15. *Рулёв Ю.А.* Новые каталитические системы для синтеза циклических карбонатов. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ФГБУН ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, 2017. С. 7.
16. *Rulev Y.A., Gugkaeva Z., Maleev V.I., North M., Belokon Y.N.* // *Beilstein J. Org. Chem.* 2015. Vol. 11. P. 1614. DOI: 10.3762/bjoc.11.176.
17. *Хираока М.* Краун-соединения. Свойства и применение. М.: Мир, 1986. С. 55.

18. *Luinstra G.A., Haas G.R., Molnar F., Bernhart V., Eberhardt R., Rieger B.* // Chem. Eur. J. 2005. Vol. 11. N 21. P. 6298. DOI: 10.1002/chem.200500356.
19. *Longwitz L., Steinbauer J., Spannenberg A., Werner T.* // ACS Catal. 2018. Vol. 8. N 1. P. 665. DOI: 10.1021/acscatal.7b03367.
20. *Steinbauer J., Spannenberg A., Werner T.* // Green Chem. 2017. Vol. 19. N 16. P. 3769. DOI: 10.1039/c7gc01114h.
21. *Desens, W., Werner T.* // Adv. Synth. Catal. 2016. Vol. 358. N 4. P. 622. DOI: 10.1002/adsc.201500941.
22. *Kaneko S., Shirakawa S.* // ACS Sustainable Chem. Eng. 2017. Vol. 5. N 4. P. 2836. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b00324.
23. *Kim H.-G., Lim C.-S., Kim D.-W., Cho D.-H., Lee D.-K., Chung J.S.* // Mol. Catal. 2017. Vol. 438. P. 121. DOI: 10.1016/j.mcat.2017.05.026.
24. *Yuan G., Zhao Y., Wu Y., Li R., Chen Y., Xu D., Liu Z.* // Sci. China Chem. 2017. Vol. 60. N 7. P. 958. DOI: 10.1007/s11426-016-0507-7.
25. *Chaugule A. Tamboli A.H., Kim H.* // Fuel. 2017. Vol. 200. P. 316. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.03.077.
26. *Büttner H., Longwitz L., Steinbauer J., Wulf C., Werner T.* // Top. Curr. Chem. (Z). 2017. Vol. 375. P. 50. DOI: 10.1007/s41061-017-0136-5.
27. *Blass J., Brunke J., Emmerich F., Przybylski C., Garamus V.M., Feoktystov A., Bennewitz R., Wenz G., Albrecht M.* // Beilstein J. Org. Chem. 2017. Vol. 13. P. 938. DOI:10.3762/bjoc.13.95.
28. *Эльман А.Р., Жарков С.А., Овсянникова Л.В.* // ЖОХ. 2018. Т. 88. № 8. С. 1238. DOI: 10.1134/S0044460X18080024. *Elman A.R., Zharkov S.A., Ovsyannikova L.V.* // Rus. J. Gen. Chem. 2018, Vol. 88. N 8. P. 1562. DOI: 10.1134/S1070363218080029.
29. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 4 / Под ред. Н.С. Зефирова и др. М.: Большая Российская энцикл., 1995. С. 104.
30. TableCurve 2D v5.01.05, Automated Curve Fitting & Equation Discovery. SYSTAT Software Inc. (USA), 2002. <https://www.systat.ru/Systat>.